

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-157821

(43) 公開日 平成6年(1994)6月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 1/08	L A D	7415-4 J		
C 0 9 D 101/08	P C T	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平4-304243

(22) 出願日 平成4年(1992)11月16日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 浜津 高夫

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(72) 発明者 上田 育雄

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(72) 発明者 野村 忠範

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 水性分散体

(57) 【要約】

【構成】 重量基準で1~25%の親水性官能基と、15~60%の疎水性エステル官能基とを含有する多糖類誘導体を主成分とする分散質と、水を主成分とする分散媒とからなることを特徴とする水性分散体。

【効果】 本発明の水性分散体、及び水性コーティング組成物は、乾燥性、耐熱性が極めて優れている。従って、塗料、印刷インキ、ペーパーコーティング、繊維加工、及び導電性ペースト等の機能性コーティングに使用することにより、従来の問題点を解決し、社会の大きな要求である大気汚染、作業環境、火災の危険等の改善に大きく寄与する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量基準で1～25%の親水性官能基と、15～60%の疎水性エステル官能基とを含有する多糖類誘導体を主成分とする分散質と、水を主成分とする分散媒とからなることを特徴とする水性分散体。

【請求項2】多糖類誘導体の親水性官能基がカルボキシアルキルエーテル基であり、疎水性エステル官能基が硝酸エステル基であることを特徴とする請求項1記載の水性分散体。

【請求項3】多糖類誘導体の中和された親水性官能基を、重量基準で0.1～10%含有することを特徴とする請求項1または2記載の水性分散体。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の水性分散体を含有することを特徴とする水性コーティング組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、親水性官能基と疎水性エステル官能基とを含有する多糖類誘導体を主成分とする分散質と、水を主成分とする分散媒とからなる水性分散体、および水性コーティング組成物に関し、更に詳しくは、優れた分散安定性を有し、かつ、透明な連続皮膜を形成することの出来る水性分散体及び該水性分散体を含有する乾燥性、耐熱性の改善された水性コーティング組成物に関する。本発明の水性分散体及び水性コーティング組成物は、塗料、印刷インキ、ペーパーコーティング、繊維加工及び磁性塗料、導電性ペースト等の機能性コーティングに利用される。

【0002】

【従来の技術】従来、ニトロセルロースやセルロースアセテートブチレート（以下CABという）等のセルロースエステル類が、その卓越した乾燥性、耐熱性の点から塗料、印刷インキ、ペーパーコーティング、繊維加工及び磁性塗料、導電性ペースト等の機能性コーティング用に多用されている。しかしながら、これらのほとんどの用途では、セルロースエステル類は、有機溶剤の溶液から該有機溶剤を揮散せしめて皮膜を形成する方法がとられ、この場合の揮散溶剤による大気汚染、作業環境の悪化、火災の危険などの問題があった。

【0003】このため、セルロースエステル類を水性分散体にして使用しようとする試みが、過去、提案されている。その一つとして、ニトロセルロースを有機溶剤可溶性の可塑剤および／または樹脂とともに有機溶剤に溶解し、乳化剤の存在下で水中に分散させた水性分散体が、皮革用等の水性コーティング組成物として知られている。しかしながら、この組成物は多量の有機溶剤を含む点では、本質的に有機溶剤系の組成物とかわらず、大気汚染、作業環境の悪化、火災の危険などの改善には全く不十分なものであった。

【0004】また特開昭58-80358号公報、特開

昭58-69214号公報、特開昭60-195172号公報等に通常のニトロセルロースをアクリル系のモノマーまたはオリゴマー中に溶解して、乳化剤を用いて水中分散した後、ラジカル重合して得た水性分散体が提案されている。しかし、これらにおいても、多量の皮膜形成用の有機溶剤が必要であるため、上記の問題点を解決するには至っていない。

【0005】一方、特開昭59-71342号公報には、カルボキシル基含有量が2ミリ当量/100g以上である酸化ニトロセルロースと、該ニトロセルロースを溶解しかつ水に難溶性の溶剤を少なくとも含有する油相と、水を主成分とする水相から成ることを特徴とする水性分散体が提案されている。本提案の組成物は、アニオン性の親水性官能基と疎水性エステル官能基とを含有する酸化ニトロセルロースを使用して乳化剤量を低減することにより皮膜の耐熱性、耐水性は改善されたものの、やはり組成物中に多量の有機溶剤を含むものであるため、大気汚染、作業環境の悪化、火災の危険などの改善には全く不十分なものであった。更にいえば、本提案の組成物に使用された酸化ニトロセルロースは、親水性官能基の量が少ないため、有機溶剤を含まない安定な水性分散体を得られないものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、このようなセルロースエステル類含有水性分散体の問題点に鑑み鋭意検討を重ねた結果、重量基準で1～25%の親水性官能基と15～60%の疎水性エステル官能基とを含有する多糖類誘導体を主成分とする分散質と、水を主成分とする分散媒とからなる水性分散体が、極めて安定で、有機溶剤の存在なしに、あるいは、極めて少量の有機溶剤の共存下で成膜可能であり、該水性分散体を含有する水性コーティング組成物が極めて乾燥性に優れ、かつ、耐熱性の優れた皮膜を形成可能である驚くべき知見を見だし、本発明に至った。

【0007】即ち本発明は、重量基準で1～25%の親水性官能基と、15～60%の疎水性エステル官能基とを含有する多糖類誘導体を主成分とする分散質と、水を主成分とする分散媒とからなることを特徴とする水性分散体及びそれを含有する水性コーティング組成物に関する。本発明の水性分散体において、多糖類誘導体を主成分とするとは、多糖類誘導体を耐熱性、耐水性を付与するバインダーまたは皮膜形成剤として含有していることを示し、具体的には多糖類誘導体を分散質の重量を基準にして20%以上含有しているものをいう。水を主成分とするとは、水を主たる分散媒として含有していることをいい、具体的には水を分散媒の重量を基準にして50%以上含有しているものをいう。

【0008】本発明にいう親水性官能基とは、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン酸基等のアニオン性官能基、アミノ基、アミド基、エチレンジアミン基等のカチ

3

オン性官能基またはポリオキシエチレノール基、ポリオキシプロピレノール基等のノニオン性官能基であり、多糖類の主鎖に直接結合したものまたは多糖類の主鎖にエーテル結合あるいはエステル結合を介して結合した側鎖上に存在するものである。

【0009】本発明にいう疎水性エステル官能基とは、多糖類の主鎖または側鎖に結合したアルコール性-OH基と硝酸、または酢酸、プロピオン酸、酪酸等の脂肪酸とのエステル化反応で形成される式-OR (Rは、NO₂またはCOC₂H₅、ただしn=1~10)で示されるものである。本発明にいう多糖類とは、グルコース、マンノース、グルクロン酸、マンヌロン酸、N-アセチルグコサミン等の単糖類が脱水縮合したものであり、より具体的には親水性官能基を含有しないものとしてセルロース、デンプン、マンナン等が、親水性官能基を含有するものとしてペクチン酸、アルギン酸、キチン、キトサン等がある。

【0010】本発明に使用する多糖類誘導体は、重量基準で1~25%の親水性官能基を含有しなければならない。親水性官能基の含有量が1%未満では多糖類誘導体の親水性が不十分で水性分散体の分散安定性が不十分で、かつ、皮膜形成のために多量の有機溶剤を必要とし、親水性官能基の含有量が25%を越えると多糖類誘導体の親水性が過大で水性分散体が著しく増粘し、良好なものが得られない。

【0011】本発明に使用する多糖類誘導体は、重量基準で15~60%の疎水性エステル官能基を含有しなければならない。疎水性エステル官能基の含有量が15%未満では耐熱性、耐水性が不十分であり、疎水性エステル官能基の含有量が60%を越えると皮膜形成に多量の有機溶剤が必要になる。本発明に使用する多糖類誘導体は、多糖類誘導体がカチオン性またはアニオン性の親水性官能基を含有する場合は、中和されたカチオン性またはアニオン性の親水性官能基を多糖類誘導体の重量を基準にして0.1~10%含有するものであることが好ましい。中和されたカチオン性またはアニオン性の親水性官能基が0.1%未満では、水性分散体の分散安定性が低く、かつ、成膜に必要な有機溶剂量も多くなり、また、中和されたカチオン性またはアニオン性の親水性官能基が10%を越えると、水を主成分とする分散媒中に溶出存在する多糖類誘導体の量が増し分散体粘度が高くなり、ハイソリッド化上好ましくない。

【0012】さらにいえば、中和されたカチオン性またはアニオン性親水性官能基は、一塩基性対イオンで中和されたものであることが好ましく、それぞれ沸点が100℃未満の一塩基性酸または塩基によって中和されたものであることがより好ましい。中和されたカチオン性またはアニオン性の親水性官能基が一塩基性以外の対イオンで中和されたもの場合は、水性分散体の分散安定性で、沸点が100℃を越える一塩基性酸または塩で中和

4

されたもの場合は、水性分散体から得られる皮膜の耐水性で満足な性能が得られない。

【0013】本発明に使用する多糖類誘導体の具体例をあげれば以下のとおりである。カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等のカルボキシアルキルセルロース類、カルボキシメチルスターチ、カルボキシエチルスターチ等のカルボキシアルキルスターチ類、セルロースサクシネート、セルロースフタレート、アルギン酸、ペクチン等のアニオン性多糖類、アミノエチルセルロース、アミノプロピルセルロース等のアミノアルキルセルロース類、アミノエチルスターチ、アミノプロピルスターチ等のアミノアルキルスターチ類、キチン、キトサン等のカチオン性多糖類、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のヒドロキシアルキルセルロース類、ヒドロキシエチルスターチ、ヒドロキシプロピルスターチ等のヒドロキシアルキルスターチ類等のノニオン性多糖類の硝酸、あるいは、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の脂肪酸の1種または2種以上のエステルが使用できる。本発明に使用する多糖類誘導体は、上記の親水性官能基、疎水性官能基以外に、少量の他の官能基を含むことも可能である。共存できる官能基としては、メチルエーテル基、エチルエーテル基等のアルキルエーテル基、シアノエチル基などがある。

【0014】本発明に使用する多糖類誘導体としては、カルボキシメチルセルロース、または、カルボキシメチルスターチの硝酸エステルが、入手の容易性から好ましい。本発明に使用する多糖類誘導体は、公知の方法で調製されたものが使用可能であるが、調製法の一例をあげれば、以下のとおりである。本発明に使用する多糖類誘導体は、上記の親水性官能基を含有する多糖類、あるいは、エーテルあるいはエステル結合を介して結合した親水性官能基を含有する多糖類を、公知のエステル化用混酸、例えば、硫酸/硝酸、酢酸/硝酸、磷酸/硝酸またはこれらと水からなる硝酸エステル化用混酸、酢酸/無水酢酸、酢酸/プロピオン酸/無水プロピオン酸、酢酸/酪酸/無水酪酸またはこれらと水からなるアルキルエステル化用混酸で処理して調製できる。

【0015】本発明の水分散体および水性コーティング組成物において、分散質中に水不溶性の樹脂、可塑性を、分散媒中に水溶性の樹脂を含むことができる。水不溶性の樹脂としては、従来溶剤系の塗料や印刷インキ等のバインダーとして使用されてきたものが使用でき、塩ビ酢ビ系コポリマー、塩ビ塩化ビニリデン系コポリマー、塩ビアクリロニトリル系コポリマー、アクリル酸エステル系コポリマー、メタクリル酸エステル系コポリマー、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル系コポリマー、アクリル酸エステル-アクリロニトリル系コポリマー、メタクリル酸エステル-アクリロニトリル系コポリマー、アクリル酸エステル-塩化ビニリデン系コポリマー、メタクリル酸エステル-塩化ビニリデン系

コポリマー、メタクリル酸エステルスチレン系コポリマー、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ロジン誘導体、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体（エチルセルロース、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート）等の1種または2種以上の組み合わせが例としてあげられる。

【0016】水不溶性の可塑剤としては、従来溶剤系のニトロセルロースの可塑剤として使用されてきたものが使用でき、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル類、トリクレジルフォスフェート、トリシクロプロピルフォスフェート等の燐酸エステル類、ヒマシ油、シヨウノウ等の1種または2種以上の組み合わせが例としてあげられる。

【0017】水溶性の樹脂としては、水性の塗料、インキ等々に使用されてきたものが使用でき、マレイン酸-スチレンコポリマー、マレイン酸-アクリル酸エステル系コポリマー、マレイン酸-メタクリル酸エステル系コポリマー、アクリル酸-スチレン系コポリマー、アクリル酸-メタクリル酸エステル系コポリマー、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、シェラック、カゼイン、ポリビニルアルコール、または、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエーテル類の1種または2種以上の組み合わせが例としてあげられる。

【0018】本発明の水性分散体および水性コーティング組成物において、水分散性の樹脂を含むことができる。水分散性の樹脂としては、「エマルジョン・ラテックスハンドブック」24頁表2-3（大成社発行）記載のエマルジョン・ラテックス、例えばスチレン・ブタジエン系共重合体、アクリルニトリル・ブタジエン系共重合体、メチルメタクリレート・ブタジエン系共重合体、ポリクロロブレン、ビニルピリジン系共重合体、ポリイソブレン、ブチルゴム、多硫化ゴム、ポリウレタン、ポリブテン、ポリアクリレート、塩化ビニル系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、塩化ビニリデン系共重合体、ポリエチレン、酢ビ・エチレン系共重合体、あるいは、スチレン・アクリルエマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ふっ素樹脂エマルジョン、ポリエステルエマルジョン、または、これらの樹脂を主成分とするコロイダルディスパーションの1種または2種以上の組み合わせが使用できる。

【0019】本発明の水性分散体において、使用の目的に応じて分散質または分散媒中に顔料及び／または染料を含むことができる。顔料としては、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロ

シアニンググリーン、ワッチャンレッド、キナクリドンイエロー等の着色顔料、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレイ等の体質顔料、磁性酸化鉄、チタン酸バリウム、金、銀等の機能性顔料等の1種または2種以上の組み合わせが使用できる。染料としては、メチレンブルー、マラカイトグリーン、ローダミン、アリザリン等公知のものが使用できる。

【0020】本発明の水性分散体および水性コーティング組成物において、大気汚染、作業環境の悪化、火災の危険の改善に支障のない範囲で有機溶剤を含むことも可能である。使用できる有機溶剤としては、従来溶剤系のコーティング組成物に使用されているものは何でもよく、例えば、特開昭59-71342号公報第2頁～第3頁記載のものが使用できる。メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類は、消泡剤、被塗剤との濡れ性改良剤として特に有用である。

【0021】本発明の水性分散体および水性コーティング組成物において、皮膜の耐水性に支障のない範囲で乳化剤を含むことも可能である。乳化剤の使用は、本発明の水性分散体および水性コーティング組成物の安定性を向上するのに有用である。更に、本発明の水性分散体および水性コーティング組成物において、消泡剤、凍結防止剤、防かび剤、熱安定剤、光安定剤等を含むことが可能である。これらの使用は、本発明の水性分散体および水性コーティング組成物の有用性をより拡大する。

【0022】本発明の水性分散体および水性コーティング組成物の調製方法は、公知の後乳化による樹脂エマルジョンの調製方法が採用できるが、その例をあげれば以下のとおりである。親水性官能基と疎水性エステル官能基とを含有する多糖類誘導体を該多糖類誘導体を溶解する有機溶剤または有機溶剤と水との混合溶媒中に溶解して均一な溶液にする。次いで、ホモミキサー等の分散機で攪はんしつつ、該溶液中に水を添加してW/O型の分散体を調製する。さらに水の添加を続けてO/W型の分散体となし、本発明の水性分散体を調製でき、必要に応じて真空乾燥等で使用した有機溶剤を蒸留除去することも可能である。カチオン性またはアニオン性多糖類誘導体の場合、予め中和したものを使用してもよいが、添加水中に所定量の中和剤を共存させて分散と同時に部分中和を行うことも可能である。有機溶剤の蒸留除去は、前述のようにO/W型分散体を調製後に実施してもよいが、W/O型分散体を調製後実施して有機溶剤の溜出とともにO/W型への転相を行わせてもよい。使用する有機溶剤は、単独または水との共存下で多糖類誘導体を溶解するものであればよいが、蒸留除去の容易さから沸点が100℃未満のものが好ましい。

【0023】水不溶性の樹脂、可塑剤、水溶性の樹脂、顔料、染料、有機溶剤、乳化剤、消泡剤、凍結防止剤、防かび剤、熱安定剤、光安定剤等は、水性分散体の調製時に添加してもよいが、水性分散体調製後に追加するこ

とも可能である。以下、実施例で詳細に説明する。

【0024】

【実施例1】カルボキシメチルセルロース（セロゲン5 A、カルボキシメチル基置換度=0.7、カルボキシメチル基量=15.5%；第一工業製薬製）40gと硫酸／硝酸／水=62.6/25.0/12.4からなる混酸400mlとを、500mlのガラス製ビーカー中に入れ、20℃で1時間攪はんし、生成物を4lの水を入れた5lのガラス製ビーカー中に投入後、ガラスフィルターを使用して分離回収し、更に、100℃で1時間乾燥してカルボキシメチルセルロース硝酸エステルを得た。得られたカルボキシメチルセルロース硝酸エステルは、重量基準で11.3%のカルボキシル基と37.8%の硝酸エステル基とを含有した。

【0025】得られたカルボキシメチルセルロース硝酸エステル20gとメチルエチルケトン／水=9/1からなる混合溶剤180gとを、500mlトールビーカーに入れ、スリーワンモーターで攪はんしつつ1N-水酸化ナトリウム水溶液2.5gを滴下して溶液にした後、攪はん機をホモキサーに変えて、更に攪はんしつつイオン交換水100gを滴下してO/W型の分散体とした。次いで、得られたO/W型分散体を、50℃、-650~700mmHgで減圧蒸留して、200gのメチルエチルケトンと水を留去して、固形分=20%の水性分散体を得た。

【0026】中和されたカルボキシル基量は1.7%であり、水性分散体中のメチルエチルケトンは痕跡量であった。

＜成膜性試験＞得られた水性分散体を、フィルムアプリケーションャーを使用してガラス板上に100μの膜厚で塗布し、60℃で2時間乾燥したところ、透明な連続皮膜が得られた。

【0027】＜安定性試験＞得られた分散体は、20℃で30日静置しても、分離、沈澱等の外観状の変化は観察されなかった。試験結果を表1に示す。

【0028】

【実施例2】使用するカルボキシメチルセルロースをカルボキシメチル基置換度=0.3（カルボキシメチル基量=6.7%）のものに変えた外は、実施例1と同様にして水性分散体を得た。得られたカルボキシメチルセルロース硝酸エステルは、重量基準で、4.5%のカルボキシル基と55.4%の硝酸エステル基とを含有し、中和されたカルボキシル基量は1.7%であり、水性分散体中のメチルエチルケトンは痕跡量であった。

【0029】得られた水性分散体は、成膜性、安定性ともに実施例1と同様の結果であった。試験結果を表1に示す。

【0030】

【実施例3】カルボキシメチルセルロースをセロゲンA Gガム（カルボキシメチル基置換度=1.5、カルボキ

シルメチル基量=33.3%；第一工業製薬製）に、混酸の組成を硫酸／硝酸／水=62.6/25.0/12.4に変えた以外は、実施例1と同様にして水性分散体を得た。

【0031】得られたカルボキシメチルセルロース硝酸エステルは、重量基準で、21.9%のカルボキシル基と26.5%の硝酸エステル基とを含有し、中和されたカルボキシル基量は1.7%であり、水性分散体中のメチルエチルケトンは痕跡量であった。得られた水性分散体は、成膜性、安定性ともに実施例1と同様の結果であった。

【0032】試験結果を表1に示す。

【0033】

【実施例4】カルボキシメチルセルロースをアルギン酸に変えた以外は、実施例1と同様にして試験した。得られたアルギン酸硝酸エステルは、重量基準で、22.8%のカルボキシル基と31.4%の硝酸エステル基とを含有し、中和されたカルボキシル基量は3.4%であり、水性分散体中のメチルエチルケトンは痕跡量であった。

【0034】得られた水性分散体は、成膜性、安定性ともに実施例1と同様の結果であった。試験結果を表1に示す。

【0035】

【実施例5】カルボキシメチルセルロース（セロゲン5 A）100g、氷酢酸100g、酪酸100g、無水酪酸400g、濃硫酸1gを1lニードーに入れ、40℃で5時間処理した後、大量の水の中に投入し生成物を水洗、回収して、カルボキシメチルセルロース酢酪酸エステルをえた。得られたカルボキシメチルセルロース酢酪酸エステルは、重量基準で、8.8%のカルボキシル基と46.0%のアルキルエステル基（酢酸エステル基と酪酸エステル基との合計）とを含有していた。

【0036】実施例1のカルボキシメチルセルロース硝酸エステルを、ここで得たカルボキシメチルセルロース酢酪酸エステルに変えて、以下実施例1と同様に実施した。中和されたカルボキシル基量は1.3%であり、水性分散体中のメチルエチルケトンは痕跡量であった。得られた水性分散体は、成膜性、安定性ともに実施例1と同様の結果であった。

【0037】試験結果を表1に示す。

【0038】

【実施例6】キトサン（F；君津化学工業製）40gと硫酸／硝酸／水=62.6/25.0/12.4からなる混酸400mlとを、500mlのガラス製ビーカー中に入れ、20℃で1時間攪はんし、生成物を4lの水を入れた8lのガラス製ビーカー中に投入後、2lのイソプロパノールを入れ、生成物をガラスフィルターで分離回収した。更に、生成物を5%水酸化ナトリウム水溶液1l中で4時間処理し、ガラスフィルターを使用して

分離、水洗し、100℃で1時間乾燥してキトサン硝酸エステルを得た。得られた水性分散体中のキトサン硝酸エステルは、重量基準で6.0%のアミノ基と40.7%の硝酸エステル基とを含有していた。

【0039】得られたキトサン硝酸エステル20gとメチルエチルケトン/水=9/1からなる混合溶剤180gとを、500mlトールピーカーに入れ、スリーワンモーターで攪はんしつつ5%硝酸水溶液2.4gを滴下して溶液にした後、攪はん機をホモミキサーに変えて、更に攪はんしつつイオン交換水100gを滴下してO/W型の分散体とした。次いで、得られたO/W型分散体を、50℃、-650~700mmHgで減圧蒸留して、200gのメチルエチルケトンと水を留去して、固形分=20%の水性分散体を得た。

【0040】中和されたアミノ基量は8.0%であり、水性分散体中のメチルエチルケトンは痕跡量であった。得られた水性分散体は、成膜性、安定性ともに実施例1と同様の結果であった。試験結果を表1に示す。

【0041】

【比較例1】カルボキシメチルセルロースをカルボキシメチル基置換度=0.1（カルボキシメチル基量=2.7%）のものに変えたことと、乳化分散時に水酸化ナトリウム水溶液を滴下しなかったこと以外は、実施例1と同様にして水性分散体を得た。

【0042】カルボキシメチルセルロース硝酸エステルは、重量基準で、1.1%のカルボキシル基と61.0%の硝酸エステル基とを含有していたが、中和されたカルボキシル基は含まれていなかった。得られた水性分散体は、成膜性試験では透明な連続膜が得られず、安定性試験では分離して沈澱を生じた。

【0043】試験結果を表1に示す。

【0044】

【比較例2】カルボキシメチルセルロース（ファインガムSH50、カルボキシメチル基置換度=1.6、カルボキシメチル基量=28.3%；第一工業製薬製）40gと硫酸/硝酸/水=55.0/20.0/25.0からなる混酸400mlとを、500mlのガラス製ピーカー中に入れ、20℃で1時間攪はんし、生成物を41の水/イソプロパノール=2/8を入れた5lのガラス製ピーカー中に投入後、ガラスフィルターを使用して分離回収し、更に、100℃で1時間乾燥してカルボキシメチルセルロース硝酸エステルを得た。得られたカルボキシメチルセルロース硝酸エステルは、26.0%のカルボキシル基と11.2%の硝酸エステル基とを含有していた。

【0045】得られたカルボキシメチルセルロース硝酸エステルを使用して、以下実施例1と同様にして水分散体を調製したが、メチルエチルケトンと水とを留去中に著しく増粘し、良好な水分散体が得られなかった。試験結果を表1に示す。

【0046】

【比較例3】特開昭59-71342号実施例1調製例1No.6と同様にして、カルボキシル基含有量が10.6ミリ当量/100gである酸化ニトロセルロースを調製した。得られた酸化ニトロセルロースは、1.8%のカルボキシル基と48.0%の硝酸エステル基とを含有していた。

【0047】得られた酸化ニトロセルロースを使用して、水酸化ナトリウム水溶液を滴下しなかった以外は、実施例1と同様にして実施した。得られた水性分散体は、メチルエチルケトンと水の留去時に多量の粗粒子を生じ、成膜性試験では連続膜が得られず、安定性試験では、分離、沈澱を生じた。試験結果を表1に示す。

【0048】

【実施例7】実施例1の水性分散体50gとスチレン-マレイン酸樹脂（DKS-ディスコートN-14、固形分=30%；第一工業製薬製）50gとを、200mlのガラス製サンプルビンに入れ、ペイントシェーカーで30分混合して水性コーティング組成物を調製した。

＜乾燥性の試験＞得られた水性コーティング組成物を、フィルムアプリーケーター（東洋精機製）を使用して、アルミ箔に2milの膜厚で塗布し、直ちに80℃に温調した熱風乾燥機中に入れ、表面に指で触れて指紋の付かなくなる時間を測定した。時間が短いほど乾燥性が優れている。

＜耐熱性の試験＞乾燥性の試験と同じ方法で塗布したものを、60℃で1昼夜乾燥した後、ヒートシール試験機（テスター産業製）を使用して、試験温度を変えて1秒間ヒートシール試験を行い、シールヘッドに粘着する温度を測定した。温度が高いほど耐熱性がよい。

【0049】試験結果を表2に示す。

【0050】

【実施例8~12】実施例2~6の水性分散体を使用して、それぞれ実施例7と同様にして試験した。試験結果を表2に示す。

【0051】

【比較例4】水性分散体を使用しなかった以外は、実施例7と同様にして実施した。試験結果を表2に示す。

【0052】

【表1】

	番号	水性分散体	親水性官能基量	疎水性官能基量	中和された量	成膜性	安定性
実施例	1	CNC	11.3	37.8	1.7	○	○
	2	CNC	4.5	55.4	1.7	○	○
	3	CNC	21.9	26.5	1.7	○	○
	4	AGN	22.8	31.4	3.4	○	○
	5	ABC	8.8	46.0	1.3	○	○
	6	CTN	6.0	40.7	8.0	○	○
比較例	1	CNC	1.1	61.0	0	×	×
	2	CNC	26.0	11.2	1.7	×	×
	3	ONC	1.8	48.0	0	×	×

(注) (1) 数字は重量%を示す。

(2) 水性分散体名称

CNC ; セルロースナイトレートカルボキシメチルエーテル

AGN ; アルギン酸ナイトレート

ABC ; セルロースアセテートブチレートカルボキシメチルエーテル

CTN ; キトサンナイトレート

ONC ; 酸化ニトロセルロース

(3) 成膜性 ○ ; 透明連続皮膜、× ; 透明連続皮膜にならず。

(4) 安定性 ○ ; 分離、沈澱なし、× ; 分離、沈澱、分散体にならず。

【0053】

【表2】

	番号	使用 水性 分散体	水性コーティング組成物試験結果	
			乾燥性 (秒)	粘着温度 (°C)
実 施 例	7	実施例 1	5 5	1 5 0
	8	実施例 2	5 0	1 5 0
	9	実施例 3	5 7	1 5 0
	1 0	実施例 4	5 5	1 5 0
	1 1	実施例 5	5 0	1 5 0
	1 2	実施例 6	5 3	1 5 0
比較例 4		使用せず	8 5	1 2 0

【0054】

【発明の効果】本発明の水性分散体、及び本発明の水性分散体を含む水性コーティング組成物は、乾燥性、耐熱性が極めて優れている。従って、塗料、印刷インキ、ペーパーコーティング、繊維加工、及び導電性ペー

スト等の機能性コーティングに使用して、従来の水性コーティング剤の上記の点に関する問題を解決し、社会の大きな要求である大気汚染、作業環境、火災の危険等の改善に大きく寄与するものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **06-157821**(43)Date of publication of application : **07.06.1994**

(51)Int. Cl.

C08L 1/08**C09D101/08**(21)Application number : **04-304243**(71)Applicant : **ASAHI CHEM IND CO LTD**(22)Date of filing : **16.11.1992**(72)Inventor : **HAMATSU TAKAO
UEDA IKUO
NOMURA TADANORI****(54) AQUEOUS DISPERSION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain an aqueous dispersion excellent in driability, heat resistance, etc., by dispersing a dispersoid mainly consisting of a polysaccharide derivative containing a specified amount of hydrophilic functional groups and a specified amount of hydrophobic ester functional groups in an aqueous dispersing medium.

CONSTITUTION: A dispersoid mainly consisting of a polysaccharide derivative containing 1-25wt.% hydrophilic functional group (e.g. carboxyalkyl ether groups) and 15-60wt.% hydrophobic ester functional group (e.g. nitrate group) is dispersed in a dispersion medium based on water to product an aqueous dispersion. Examples of the polysaccharide derivatives used include carboxymethylcellulose and a nitrate of carboxymethylstarch. This dispersion neither causes air pollution nor worsens working environments and is safe from a fire, etc., and desirably used in the production of a water-based coating composition such as a coating material or a printing ink.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The aqueous dispersing element characterized by consisting of a dispersoid which makes a principal component the polysaccharide derivative which contains 1 - 25% of a hydrophilic functional group, and 15 - 60% of a hydrophobic ester functional group on weight criteria, and a dispersion medium which makes water a principal component.

[Claim 2] The aqueous dispersing element according to claim 1 characterized by for the hydrophilic functional group of a polysaccharide derivative being a carboxy alkyl ether machine, and a hydrophobic ester functional group being a nitrate machine.

[Claim 3] The aqueous dispersing element according to claim 1 or 2 characterized by containing the hydrophilic functional group by which the polysaccharide derivative was neutralized 0.1 to 10% on weight criteria.

[Claim 4] The aqueous coating constituent characterized by containing an aqueous dispersing element according to claim 1 to 3.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the aqueous coating constituent with which the drying property containing the aqueous dispersing element and this aqueous dispersing element which have the outstanding distributed stability still in detail about the aqueous dispersing element which consists of a dispersoid which makes a principal component the polysaccharide derivative containing a hydrophilic functional group and a hydrophobic ester functional group, and a dispersion medium which makes water a principal component, and an aqueous coating constituent, and can form a transparent continuity coat, and thermal resistance have been improved. The aqueous dispersing element and aqueous coating constituent of this invention are used for functionality coating of coating, printing ink, paper coating, a textile finishing and magnetic coating, a conductive paste, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, cellulose esters, such as a nitrocellulose and a cellulose acetate butylate (henceforth CAB), are used abundantly from the drying property which stood high, and the heat-resistant point for [, such as coating, printing ink, paper coating, a textile finishing and magnetic coating, and a conductive paste,] functionality coating. However, for almost all such intended use, the technique of making this organic solvent vaporize from the solution of the organic solvent, and forming a coat is taken, and cellulose esters had the air pollution by the vaporization solvent in this case, aggravation of a work environment, and which dangerous problem of a fire.

[0003] for this reason, the attempt which is going to carry out and use cellulose esters for an aqueous dispersing element -- the past -- it is proposed As one of them, a nitrocellulose is melted in the organic solvent with the plasticizer and/or resin of an organic-solvent fusibility, and the aqueous dispersing element underwater distributed under presence of an emulsifier is known as aqueous coating constituents for leather etc. However, this constituent did not change with the constituent of an organic-solvent system in essence, but its point containing a lot of organic solvents was completely inadequate for air pollution, aggravation of a work environment, and which dangerous improvement of a fire.

[0004] Moreover, after melting a usual nitrocellulose in a Provisional-Publication-No. 80358 [58 to] official report, a Provisional-Publication-No. 69214 [58 to] official report, a Provisional-Publication-No. 195172 [60 to] official report, etc. into an acrylic monomer or oligomer and carrying out underwater variance using an emulsifier, the aqueous dispersing element which carried out [the dispersing element] the radical polymerization and was obtained is proposed. However, also in these, since a lot of organic solvents for coat formation are required, it has come to solve the above-mentioned trouble.

[0005] The aqueous dispersing element characterized by consisting of the oil phase which, on the other hand, melts the oxidation nitrocellulose whose carboxyl group contents are 2 milliequivalents / 100g or more, and this nitrocellulose in a Provisional-Publication-No. 71342 [59 to] official report, and contains the solvent of poor solubility at least in water, and the aqueous phase which makes water a principal component is proposed. Although the thermal resistance of a coat and durability have been improved when the constituent of this proposal reduces the amount of emulsifiers using the oxidation nitrocellulose containing an anionic hydrophilic functional group and an anionic hydrophobic ester functional group, since it was what contains a lot of organic solvents in a constituent too, it was completely inadequate for air pollution, aggravation of a work environment, and which dangerous improvement of a fire. Furthermore, when saying, since there were few amounts of a hydrophilic functional group, the oxidation nitrocellulose used for the constituent of this proposal was what cannot obtain the stable aqueous dispersing element which does not contain the organic solvent.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The result to which this invention person etc. repeated the study zealously in view of the trouble of such a cellulose-esters inclusion aqueous dispersing element, The aqueous dispersing element which consists of a dispersoid which makes a principal component the polysaccharide derivative which contains 1 - 25% of a hydrophilic functional group and 15 - 60% of a hydrophobic ester functional group on weight criteria, and a dispersion medium which makes water a principal component is very stable. Membranes could be formed under the coexistence of the very little organic solvent without presence of the organic solvent, and the aqueous coating constituent containing this aqueous dispersing element was extremely excellent in the drying property, and the knowledge which can form the heat-resistant outstanding coat and which should be surprised was found out, and it resulted in this invention.

[0007] That is, this invention relates to the aqueous coating constituent containing the aqueous dispersing element and it which are characterized by consisting of a dispersoid which makes a principal component the polysaccharide derivative which contains 1 - 25% of a hydrophilic functional group, and 15 - 60% of a hydrophobic ester functional group on weight criteria, and a

dispersion medium which makes water a principal component. In the aqueous dispersing element of this invention, containing as the binder which gives thermal resistance and durability for a polysaccharide derivative as making a polysaccharide derivative into a principal component, or a coat formation agent is shown, and what specifically contains the polysaccharide derivative 20% or more on the basis of the weight of a dispersoid is said. It says containing water as a main dispersion medium as making water into a principal component, and what specifically contains water 50% or more on the basis of the weight of a dispersion medium is said.

[0008] It exists on the side chain which the hydrophilic functional groups said to this invention are Nonion nature functional groups, such as cation nature functional groups, such as anionic functional groups, such as a carboxyl group, a sulfone machine, and a ***** acid radical, an amino group, an amide group, and an ethyleneimine machine, or a polyoxy ***** Norian machine, and a polyoxy ***** Norian machine, and was combined with the principal chain of the thing or polysaccharide coupled directly with the principal chain of polysaccharide through ether linkage or ester combination.

[0009] The hydrophobic ester functional group said to this invention is shown by formula-OR (R is NO₂ or COC_nH_{2n+1};; however, n=1-10) formed at the esterification reaction with fatty acids, such as the alcohol nature-OH base combined with the principal chain or side chain of polysaccharide, a nitric acid or an acetic acid, a propionic acid, and a butyric acid. With the polysaccharide said to this invention, monosaccharides, such as glucose, mannose, glucuronic-acid, mannuronic-acid, and N-acetyl ***** carry out dehydration condensation, and there are a pectic acid, an alginic acid, a chitin, chitosan, etc. as that in which a cellulose, starch, a mannan, etc. contain a hydrophilic functional group as what does not more specifically contain a hydrophilic functional group.

[0010] The polysaccharide derivative used for this invention must contain 1 - 25% of a hydrophilic functional group on weight criteria. Less than 1% of the hydrophilic property of a polysaccharide derivative is [the content of a hydrophilic functional group] insufficient, insufficiently [the distributed stability of an aqueous dispersing element], if a lot of organic solvents because of coat formation are needed and the content of a hydrophilic functional group exceeds 25%, the hydrophilic property of a polysaccharide derivative will be excessive, an aqueous dispersing element will thicken remarkably, and a good thing will not be obtained.

[0011] The polysaccharide derivative used for this invention must contain 15 - 60% of a hydrophobic ester functional group on weight criteria. When less than 15% of thermal resistance and durability is [the content of a hydrophobic ester functional group] insufficient and the content of a hydrophobic ester functional group exceeds 60%, a lot of organic solvents are needed for coat formation. When a polysaccharide derivative contains cation nature or an anionic hydrophilic functional group, as for the polysaccharide derivative used for this invention, it is desirable that it is what contains the neutralized cation nature or the anionic hydrophilic functional group 0.1 to 10% on the basis of the weight of a polysaccharide derivative. If the cation nature or the anionic hydrophilic functional group which the neutralized cation nature or anionic hydrophilic functional group of the amount of organic solvents which the distributed stability of an aqueous dispersing element is low, and needs it for membrane formation at less than 0.1% increases, and was neutralized exceeds 10%, the amount of the polysaccharide derivative which recognizes elution presence rises in the dispersion medium made into a principal component, dispersing element viscosity becomes high, and it is not desirable on high-solid-izing.

[0012] If it furthermore says, as for the neutralized cation nature or the anionic hydrophilic-property functional group, it is desirable to be neutralized by the a little salt machine nature counter-ion, and it is more desirable that the boiling point is neutralized by less than 100-degree C a 1 basic acid or a base, respectively. Although the neutralized cation nature or the anionic hydrophilic functional group was neutralized by counter-ions other than a little salt machine nature, a case is the distributed stability of an aqueous dispersing element, and although neutralized by the 1 basic acid or salt with which the boiling point exceeds 100 degrees C, a satisfactory performance is not obtained by the case with the durability of the coat obtained from an aqueous dispersing element.

[0013] It is as follows if the example of the polysaccharide derivative used for this invention is given. Carboxy alkyl celluloses, such as a carboxymethyl cellulose and a carboxy ethyl cellulose Carboxy alkyl starch, such as a carboxy methyl starch and carboxy ethyl starch Anionic polysaccharide, such as cellulose succinate, a cellulose free-wheel-plate rate, an alginic acid, and pectin, Amino alkyl celluloses, such as an aminoethyl cellulose and an aminopropyl cellulose Amino alkyl starch, such as aminoethyl starch and aminopropyl starch Cation nature polysaccharide, such as a chitin and chitosan, a hydroxyethyl cellulose, Hydroxyalkyl celluloses, such as hydroxypropylcellulose One sort or two sorts or more of ester of fatty acids, such as a nitric acid of Nonion nature polysaccharide, such as hydroxyalkyl starch, such as hydroxyethyl starch and hydroxy propyl starch, or an acetic acid, a propionic acid, and a butyric acid, can be used. Other little functional groups can also be included by the polysaccharide derivative used for this invention in addition to the above-mentioned hydrophilic functional group and a hydrophobic functional group. As a functional group which can live together, there are alkyl ether machines, such as a methyl-ether machine and an ethyl ether machine, a cyano ethyl group, etc.

[0014] As a polysaccharide derivative used for this invention, a carboxymethyl cellulose or the nitrate of a carboxy methyl starch is desirable from the ease of an acquisition. Although what was prepared by well-known technique is usable, the polysaccharide derivative used for this invention is as follows if an example of the method of preparation is given. The polysaccharide containing the hydrophilic functional group of the above [the polysaccharide derivative used for this invention], Or the polysaccharide containing the hydrophilic functional group combined through the ether or ester combination The mixed acid for nitrate-izing which consists of the well-known mixed acid for esterification, for example, a sulfuric acid/nitric acid, an acetic acid/nitric acid, a phosphoric acid/nitric acid, or these and water, It can process and prepare by the mixed acid for alkyl esterification which consists of an acetic acid/acetic anhydride, an acetic acid / propionic acid / propionic anhydride, an acetic

acid / butyric acid / butyric anhydride, or these and water.

[0015] In the water dispersing element and aqueous coating constituent of this invention, a water-soluble resin can be included for the resin of water-insoluble nature, and a plasticizer in a dispersion medium in a dispersoid. As a resin of water-insoluble nature, what has been conventionally used as binders, such as coating of a solvent system and printing ink, can be used. A vinyl-chloride-vinyl acetate system copolymer, a vinyl-chloride-vinylidene-chloride system copolymer, a salt ***** nitril system copolymer, An acrylic-ester system copolymer, a methacrylic-ester system copolymer, An acrylic-acid ester methacrylic-ester system copolymer, an acrylic-acid ester acrylonitrile system copolymer, A methacrylic-acid ester acrylonitrile system copolymer, an acrylic-ester vinylidene-chloride system copolymer, A methacrylic-ester vinylidene-chloride system copolymer, a methacrylic-acid ester styrene system copolymer, Polyamide resin, polyester resin, melamine resin, a rosin derivative, alkyd resin, a polyurethane resin, and a cellulosic (an ethyl cellulose --) One sort or two sorts or more of combination, such as cellulose propionate, cellulose butyrate, a cellulose acetate, cellulose acetate propionate, and a cellulose acetate butylate, is raised as an example.

[0016] As a plasticizer of water-insoluble nature, conventionally, as a plasticizer of the nitrocellulose of a solvent system, what has been used can be used and one sort or two sorts or more of combination, such as phosphoric esters, such as adipates, such as phthalic esters, such as a diethyl phthalate, dibutyl phthalate, and a dioctyl phthalate, an adipic-acid dibutyl, and a dioctyl adipate, a tricresyl phosphate, and tris dichloro propyl phosphate, the castor oil, and camphor, is raised as an example.

[0017] What has been used for water coating, ink, etc. as a water-soluble resin can be used. A maleic-acid ***** copolymer, a maleic-acid ***** acid ester system copolymer, A maleic-acid ***** krill acid ester system copolymer, an acrylic-acid ***** system copolymer, An acrylic-acid ***** acid ester system copolymer, an acrylic-acid ***** krill acid ester system copolymer, A polyurethane resin, polyamide resin, a shellac, casein, polyvinyl alcohol, Or one sort or two sorts or more of combination of cellulose ethers, such as a hydroxyethyl cellulose, hydroxypropylcellulose, and a carboxymethyl cellulose, is raised as an example.

[0018] The resin of water dispersibility can be included in the aqueous dispersing element and aqueous coating constituent of this invention. As a resin of water dispersibility, the emulsion latex of "emulsion latex handbook" 24 page table 2-3 (completion company issue) publication, For example, a styrene butadiene system copolymer, an acrylic nitril butadiene system copolymer, A methyl methacrylate butadiene system copolymer, a polychloroprene, A vinylpyridine system copolymer, a polyisoprene, isobutylene isoprene rubber, a polysulfide rubber, Polyurethane, a polybutene, a polyacrylate, a vinyl chloride system copolymer, A vinyl acetate system copolymer, a vinylidene-chloride system copolymer, polyethylene, a vinegar ** ethylene system copolymer, Or one sort or two sorts or more of combination of a styrene acrylic emulsion, an epoxy resin emulsion, a fluororesin emulsion, a polyester emulsion, or the colloidal dispersion that makes these resins a principal component can be used.

[0019] In the aqueous dispersing element of this invention, a pigment and/or a color can be included in a dispersoid or a dispersion medium according to the purpose of use. As a pigment, one sort or two sorts or more of combination, such as functionality pigments, such as extenders, such as color pigments, such as titanium oxide, an iron oxide, carbon black, a copper phthalocyanine blue, a Phthalocyanine Green, ***** red, and Quinacridone yellow, a barium sulfate, a calcium carbonate, and clay, a magnetic oxide of iron, a barium titanate, gold, and silver, can be used. As a color, well-known things, such as a methylene blue, a Malachite Green, a rhodamine, and an alizarin, can be used.

[0020] In the aqueous dispersing element and aqueous coating constituent of this invention, it is also possible for the organic solvent to be included in the domain which does not have trouble in an improvement of air pollution, aggravation of a work environment, and the risk of a fire. As an organic solvent which can be used, anything that is conventionally used for the coating constituent of a solvent system is good, for example, it can use a thing given in 2nd page - the 3rd page of a Provisional-Publication-No. 71342 [59 to] official report. Especially alcohols, such as a methanol, ethanol, and an isopropanol, are useful as a wettability enhancement agent with a defoaming agent and a **-ed agent.

[0021] In the aqueous dispersing element and aqueous coating constituent of this invention, it is also possible for an emulsifier to be included in the domain which does not have trouble in the durability of a coat. It is useful although use of an emulsifier improves the aqueous dispersing element of this invention, and the stability of an aqueous coating constituent. Furthermore, in the aqueous dispersing element and aqueous coating constituent of this invention, it is possible for a defoaming agent, an antifreezing agent, an antifungal agent, a thermostabilizer, a light stabilizer, etc. to be included. These use expands more the aqueous dispersing element of this invention, and the usefulness of an aqueous coating constituent.

[0022] Although the manufacture technique of the resin emulsion by well-known post-emulsification can be used for them, the aqueous dispersing element of this invention and the manufacture technique of an aqueous coating constituent are as follows if the example is given. The polysaccharide derivative containing a hydrophilic functional group and a hydrophobic ester functional group is melted into the mixed solvent of the organic solvent or the organic solvent, and water which melt this polysaccharide derivative, and it is made a uniform solution. Subsequently, *****ing by dispersers, such as a gay mixer, in this solution, water is added and the dispersing element of W / O type is prepared. It is also possible to carry out the distillation elimination of the organic solvent which furthermore continued addition of water, could prepare the dispersing element of O / W type, and nothing and the aqueous dispersing element of this invention, and was used by the vacuum drying etc. if needed. Although what was neutralized beforehand may be used in the case of cation nature or an anionic polysaccharide derivative, it is also possible to make the neutralizing agent of the specified quantity live in addition underwater together, and to perform partial saturation to it simultaneously with variance. Although distillation elimination of the organic solvent may be carried out as mentioned above after preparing O / W type dispersing element, it may be carried out after preparing W / O type dispersing element, and may make the phase inversion to O / W type perform with **** of the organic solvent. Be [what is necessary /

independent or just although a polysaccharide derivative is melted under the coexistence with water], a less than 100-degree C thing has [the organic solvent to use] the ease of distillation elimination to the desirable boiling point.

[0023] Although the resin of water-insoluble nature, a plasticizer, a water-soluble resin, a pigment, a color, the organic solvent, an emulsifier, a defoaming agent, an antifreezing agent, an antifungal agent, a thermostabilizer, a light stabilizer, etc. may be added at the time of manufacture of an aqueosity dispersing element, adding after aqueosity dispersing element manufacture is also possible. Hereafter, an example explains in detail.

[0024]

[Example 1] 400ml of the mixed acids which consist of carboxymethyl-cellulose (degree [of carboxymethyl machine substitute] = 0.7, carboxymethyl radical-weight = 15.5%; cello gene 5A, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku make) 40g, a sulfuric acid / nitric acid / water = 62.6 / 25.0 / 12.4 It put in into the 500ml beaker made from glass, and *****ed at 20 degrees C for 1 hour, and separation recovery of the product was carried out using the glass filter after supplying in the 5l. beaker made from glass into which 4l. water was put, further, it dried at 100 degrees C for 1 hour, and the carboxymethyl-cellulose nitrate was obtained. The obtained carboxymethyl-cellulose nitrate contained 11.3% of the carboxyl group, and 37.8% of the nitrate machine on weight criteria.

[0025] Having changed the ***** machine into the gay mixer and *****ing it further, after having dropped 2.5g of the 1N-sodium-hydroxide aqueous solutions and making it a solution, having put 180g of the partially aromatic solvents which serve as 20g of the obtained carboxymethyl-cellulose nitrates from a methyl ethyl ketone / water = 9/1 into 500ml tall beaker, and *****ing them by the three one motor, 100g of ion exchange water was dropped, and it considered as the dispersing element of O / W type. Subsequently, vacuum distillation of the obtained O / the W type dispersing element was carried out by 50 degrees C, and -650 - 700mmHg, a 200g methyl ethyl ketone and water were distilled off, and the solid-content = 20% aqueosity dispersing element was obtained.

[0026] The neutralized amount of carboxyl groups was 1.7%, and the methyl ethyl ketone in an aqueosity dispersing element was the amount of traces.

<Membrane formation sex test> When the obtained aqueosity dispersing element was applied by the 100micro thickness on the glass plate using the film applicator and it dried at 60 degrees C for 2 hours, the transparent continuity coat was obtained.

[0027] <Stability test> Even if it put the obtained dispersing element at 20 degrees C on the 30th, change of the shape of an appearance, such as a separation and sedimentation, was not observed. A test result is shown in Table 1.

[0028]

[Example 2] The outside which changed the cull ***** chill cellulose to use into the thing of degree = of carboxymethyl base substitute 0.3 (amount = of carboxyl methyl groups 6.7%) obtained the aqueosity dispersing element like the example 1. The obtained carboxymethyl-cellulose nitrate was weight criteria, and contained 4.5% of the carboxyl group, and 55.4% of the nitrate machine, the neutralized amount of carboxyl groups was 1.7%, and the methyl ethyl ketone in an aqueosity dispersing element was the amount of traces.

[0029] The obtained aqueosity dispersing element was the result as an example 1 with same membrane formation nature and stability. A test result is shown in Table 1.

[0030]

[Example 3] The aqueosity dispersing element was obtained like the example 1 except having changed the carboxymethyl cellulose into cello gene AG gum (degree [of carboxymethyl machine substitute] = 1.5 and amount [of carboxyl methyl groups] = 33.3%; Dai-Ichi Kogyo Seiyaku make), and having changed composition of a mixed acid into a sulfuric acid / nitric acid / water = 62.6 / 25.0 / 12.4.

[0031] The obtained carboxymethyl-cellulose nitrate was weight criteria, and contained 21.9% of the carboxyl group, and 26.5% of the nitrate machine, the neutralized amount of carboxyl groups was 1.7%, and the methyl ethyl ketone in an aqueosity dispersing element was the amount of traces. The obtained aqueosity dispersing element was the result as an example 1 with same membrane formation nature and stability.

[0032] A test result is shown in Table 1.

[0033]

[Example 4] It examined like the example 1 except having changed the carboxymethyl cellulose into the alginic acid. The obtaining alginic-acid nitrate was weight criteria, and contained 22.8% of the carboxyl group, and 31.4% of the nitrate machine, the neutralized amount of carboxyl groups was 3.4%, and the methyl ethyl ketone in an aqueosity dispersing element was the amount of traces.

[0034] The obtained aqueosity dispersing element was the result as an example 1 with same membrane formation nature and stable **. A test result is shown in Table 1.

[0035]

[Example 5] After having put carboxymethyl-cellulose (cello gene 5A) 100g, 100g of glacial acetic acids, 100g of butyric acids, 400g of butyric anhydride, and 1g of concentrated sulfuric acids into 1l. kneader and processing at 40 degrees C for 5 hours, it supplied to underwater [of a large large quantity], products were rinsed and collected, and carboxymethyl-cellulose vinegar butylate was obtained. The obtained carboxymethyl-cellulose vinegar butylate is weight criteria, and contained 8.8% of the carboxyl group, and 46.0% of the alkyl ester machine (sum of an acetic-ester machine and a butylate machine).

[0036] The carboxymethyl-cellulose nitrate of an example 1 was changed into the carboxymethyl-cellulose vinegar butylate obtained here, and was carried out like the example 1 below. The neutralized amount of carboxyl groups was 1.3%, and the methyl ethyl ketone in an aqueosity dispersing element was the amount of traces. The obtained aqueosity dispersing element was the result as an example 1 with same membrane formation nature and stability.

[0037] A test result is shown in Table 1.

[0038]

[Example 6] 400ml of the mixed acids which consist of chitosan (product made from F; Kimitsu chemical industry) 40g, a sulfuric acid / nitric acid / water = 62.6 / 25.0 / 12.4 was put in into the 500ml beaker made from glass, they were ***** at 20 degrees C for 1 hour, the 2l. isopropanol was put in after supplying a product in the 8l. beaker made from glass into which 4l. water was put, and separation recovery of the product was carried out by the glass filter. Furthermore, the product was processed in 1l. of 5% sodium-hydroxide aqueous solutions for 4 hours, and the glass filter was used, and it dissociated and rinsed, it dried at 100 degrees C for 1 hour, and the chitosan nitrate was obtained. The chitosan nitrate in the obtained aquosity dispersing element contained 6.0% of the amino group, and 40.7% of the nitrate machine on weight criteria.

[0039] Having changed the ***** machine into the gay mixer and *****ing it further, after having dropped 2.4g of the nitric-acid aqueous solutions 5% and making it a solution, having put 180g of the partially aromatic solvents which serve as 20g of the obtained chitosan nitrates from a methyl ethyl ketone / water = 9/1 into 500ml tall beaker, and *****ing them by the three one motor, 100g of ion exchange water was dropped, and it considered as the dispersing element of O / W type. Subsequently, vacuum distillation of the obtained O / the W type dispersing element was carried out by 50 degrees C, and -650 - 700mmHg, a 200g methyl ethyl ketone and water were distilled off, and the solid-content = 20% aquosity dispersing element was obtained.

[0040] The neutralized amount of amino groups was 8.0%, and the methyl ethyl ketone in an aquosity dispersing element was the amount of traces. The obtained aquosity dispersing element was the result as an example 1 with same membrane formation nature and stability. A test result is shown in Table 1.

[0041]

[The example 1 of a comparison] The aquosity dispersing element was obtained like the example 1 except having changed the carboxymethyl cellulose into the thing of degree = of carboxymethyl base substitute 0.1 (carboxymethyl radical-weight = 2.7%), and the sodium-hydroxide aqueous solution not having been dropped at the time of emulsification variance.

[0042] Although a carboxymethyl-cellulose nitrate is weight criteria and 1.1% of the carboxyl group and 61.0% of the nitrate machine were contained, the neutralized carboxyl group was not contained. A transparent continuity layer was not obtained, but by the stability test, it dissociated and the obtained aquosity dispersing element produced sedimentation at the membrane formation sex test.

[0043] A test result is shown in Table 1.

[0044]

[The example 2 of a comparison] 400ml of the mixed acids which consist of carboxymethyl-cellulose (degree [of carboxymethyl machine substitute] = 1.6 and carboxymethyl radical-weight = 28.3%; fine gum SH50, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku make) 40g, a sulfuric acid / nitric acid / water = 55.0 / 20.0 / 25.0 Put in into the 500ml beaker made from glass, and it *****s at 20 degrees C for 1 hour. Separation recovery of the product was carried out using the glass filter after supplying in the 5l. beaker made from glass which water / isopropanol = 2/8 put in, further, it dried at 100 degrees C for 1 hour, and the carboxymethyl-cellulose nitrate was obtained. [4l.] The obtained carboxymethyl-cellulose nitrate contained 26.0% of the carboxyl group, and 11.2% of the nitrate machine.

[0045] Although the obtained carboxymethyl-cellulose nitrate was used and the water dispersing element was prepared like the example 1 below, while distilling off a methyl ethyl ketone and water, it thickens remarkably, and a good water dispersing element was not obtained. A test result is shown in Table 1.

[0046]

[The example 3 of a comparison] The oxidization nitrocellulose whose carboxyl group contents are 10.6 milliequivalents / 100g was prepared like example of Provisional-Publication-No. 59-71342 No. example 1 manufacture 1No.6. The obtained oxidization nitrocellulose contained 1.8% of the carboxyl group, and 48.0% of the nitrate machine.

[0047] The obtained oxidization nitrocellulose was used and it carried out like the example 1 except the sodium-hydroxide aqueous solution not having been dropped. At the time of distilling off of a methyl ethyl ketone and water, the obtained aquosity dispersing element produced a lot of coarse grain, and a continuity layer is not obtained in the membrane formation sex test, but it produced a separation and sedimentation by the stability test. A test result is shown in Table 1.

[0048]

[Example 7] 50g of 50g of aquosity dispersing elements and styrene maleic resin (made in [solid-content = 30%; Dai-Ichi Kogyo Seiyaku] DKS-De Dis coat N-14) of an example 1 were put into the 200ml sample bottle made from glass, were mixed with the paint shaker for 30 minutes, and the aquosity coating constituent was prepared.

The film applicator (product made from an Oriental energy machine) was used, the aquosity coating constituent <examination of a drying property> Obtained was applied by the thickness of 2mils on the aluminum foil, it put in into the hot air drying equipment which carried out the ** tone to 80 degrees C immediately, and the finger described the front face and time for a fingerprint to stop being attached was measured. The drying property is excellent so that time is short.

After drying 1 day and night of the things applied by the same technique as an examination of a <heat-resistant examination> drying property at 60 degrees C, the heat-sealing testing machine (product made from circuit tester industry) was used, the test temperature was changed, the heat-sealing examination was performed for 1 second, and the temperature which adheres to a seal head was measured. Thermal resistance is so good that temperature is high.

[0049] A test result is shown in Table 2.

[0050]

[Examples 8-12] The aquosity dispersing element of examples 2-6 was used, and it examined like the example 7, respectively. A

test result is shown in Table 2.

[0051]

[The example 4 of a comparison] It carried out like the example 7 except having not used an aqueosity dispersing element. A test result is shown in Table 2.

[0052]

[Table 1]

	番号	水性分散体	親水性官能基量	疎水性官能基量	中和された量	成膜性	安定性
実施例	1	CNC	11.3	37.8	1.7	○	○
	2	CNC	4.5	55.4	1.7	○	○
	3	CNC	21.9	26.5	1.7	○	○
	4	AGN	22.8	31.4	3.4	○	○
	5	ABC	8.8	46.0	1.3	○	○
	6	CTN	6.0	40.7	8.0	○	○
比較例	1	CNC	1.1	61.0	0	×	×
	2	CNC	26.0	11.2	1.7	×	×
	3	ONC	1.8	48.0	0	×	×

(注) (1) 数字は重量%を示す。

(2) 水性分散体名称

CNC ; セルロースナイトレートカルボキシメチルエーテル

AGN ; アルギン酸ナイトレート

ABC ; セルロースアセテートブチレートカルボキシメチルエーテル

CTN ; キトサンナイトレート

ONC ; 酸化ニトロセルロース

(3) 成膜性 ○ ; 透明連続皮膜、× ; 透明連続皮膜にならず。

(4) 安定性 ○ ; 分離、沈澱なし、× ; 分離、沈澱、分散体にならず。

[0053]

[Table 2]

	番号	使用 水性 分散体	水性コーティング組成物試験結果	
			乾燥性 (秒)	粘着温度 (°C)
実 施 例	7	実施例 1	5 5	1 5 0
	8	実施例 2	5 0	1 5 0
	9	実施例 3	5 7	1 5 0
	1 0	実施例 4	5 5	1 5 0
	1 1	実施例 5	5 0	1 5 0
	1 2	実施例 6	5 3	1 5 0
比較例 4		使用せず	8 5	1 2 0

[0054]

[Effect of the Invention] The aquosity coating constituent containing the aquosity dispersing element of this invention and the aquosity dispersing element of this invention is extremely excellent in a drying property and thermal resistance. Therefore, it is used for functionality coating of coating, printing ink, paper coating, a textile finishing, a conductive paste, etc., the problem about the above-mentioned point of the conventional aquosity coating agent is solved, and it contributes to an improvement of the risk of the air pollution which is a social big demand, a work environment, and a fire etc. greatly.

[Translation done.]